

**Задания Заключительного этапа Олимпиады «Я – профессионал»
по направлению «Физическая химия и катализ»**

**Категория участия: «Бакалавриат»
(для поступающих в магистратуру)**

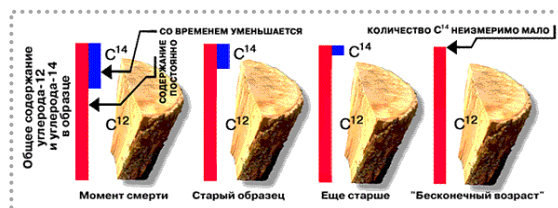
Дорогие участники!

Вашему вниманию предлагается пять заданий, каждое из которых оценивается в 20 баллов. Таким образом, общий максимальный балл составляет 100 баллов. На выполнение заданий Вам отводится 4 астрономических часа (240 минут).

Желаем удачи!

Задание 1. «Радиоуглеродный анализ»

Радиометрическое датирование – метод определения возраста различных объектов, в составе которых есть какой-либо радиоактивный изотоп. Данный метод основан на определении того, какая доля этого изотопа успела распасться за время существования образца. Существует множество методов для определения возраста объектов.



В 1949 г. У. Либби для определения возраста объектов биологического происхождения разработал метод радиоуглеродного анализа, основанный на распаде ^{14}C (β^- распад, $T_{1/2} \sim 5700$ лет [реакция 1]), за что в 1960 г. получил Нобелевскую премию. Он позволяет определить время, прошедшее с момента гибели биологического объекта и прекращения обмена углеродом с воздухом.

Изотоп ^{14}C постоянно образуется в верхних слоях атмосферы под действием нейтрально заряженных частиц космического излучения [реакция 2]. Существуют и другие аналогичные реакции, создающие в атмосфере ^{14}C , в частности из изотопов ^{13}C [реакция 3] и ^{17}O [реакция 4]. Однако их скорость значительно ниже из-за [...] и меньших сечений реакции. После гибели организма углеродный обмен прекращается и по уменьшению количества изотопа можно определить возраст образца.

Известны также еще несколько природных малоэффективных вариантов образования ^{14}C из ядер ^{224}Ra [реакция 5] (ряд ^{232}Th [реакция 7]), ^{223}Ra [реакция 6] (ряд ^{235}U [реакция 8]) и др.

1. Напишите уравнения ядерных реакций [1-6], а также суммарные реакции получения изотопов радия в ходе серий α и β^- распадов из соответствующих исходных изотопов [реакции 7 и 8].

2. По какой причине скорость реакций для изотопов ^{13}C и ^{17}O ниже (вставьте фразу вместо пропуска, обозначенного [...?...])? Что такое сечение ядерной реакции?

3. В найденных останках мамонта содержится 7,25 % радиоактивного ^{14}C от первоначального его количества в живых тканях. Точность определения допускает ошибки возраста $\pm 5\%$. Определите геологический возраст мамонта.

4. В последнее время для определения малого содержания ^{14}C используется метод ускорительной масс-спектрометрии (необходимо всего 1 мг вещества). Этим методом удастся определять частицы на уровне 10^{-15} относительно основного изотопа (около 1 распада в час на грамм изотопа углерода). Удельная активность ^{14}C в биосфере на поверхности Земли достигает 230 Бк/кг ($1 \text{ Бк} \sim \text{с}^{-1}$) природного углерода. Определите максимальный возраст объекта, который можно определить этим методом.

5. Приведите основную причину возникающих неточностей при определении возраста объектов радиоуглеродным методом. По каким двум причинам возникают сложности с определением возраста образцов XIX-XX в.в.?

Задание 2. «Буферные растворы в биохимии»

Трис-(гидроксиэтил)аминометан («ТРИС») является первичным амином – $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ и широко используется в биохимии и молекулярной биологии для приготовления буферных растворов. В водных растворах «ТРИС» проявляет слабые основные свойства ($pK_b = 6$).

1. Рассчитайте pH раствора, в 1 л которого находятся 0,1 моль «ТРИС» и 0,1 моль его гидрохлорида «ТРИС-НСl» ($(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_3^+\text{Cl}^-$).

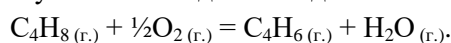
2. Напишите уравнение реакции гидролиза, протекающего при растворении соли «ТРИС-НСl» в воде. Оцените pH 0,01 М раствора «ТРИС-НСl».

3. Определите, как изменится pH раствора из пункта 1, если к 1 л этого раствора добавить 0,001 моль твердого гидроксида калия.

4. Оцените соотношение кислотно-основных форм H_3PO_4 , если в 1 л раствора из пункта 1 поместили 0,001 моль ортофосфата натрия. Для ортофосфорной кислоты: $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$ ($pK_{a1} = 2,12$); $K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a2} = 7,20$); $K_{a3} = 5,0 \cdot 10^{-13}$ ($pK_{a3} = 12,32$).

Задание 3. «Промышленный синтез бутадиена»

Промышленно важный продукт – бутадиен-1,3, используемый в качестве мономера при синтезе полимеров, производят несколькими методами: из этилового спирта методом Лебедева, взаимодействием уксусного альдегида и этилового спирта, пиролизом бутана и др. Один из наиболее эффективных современных методов – метод окислительного дегидрирования бутена-1 при повышенной температуре (500 °С) в присутствии оксидных соединений молибдена и висмута:



В приведенной ниже таблице представлены справочные термодинамические величины, которые Вам могут понадобиться при ответе на вопросы задания.

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298$ кДж/моль	S°_{298} Дж / моль · К	$C_{p, 298}^\circ$ Дж / моль · К
$\text{C}_4\text{H}_{8(g)}$	–0,13	305,60	85,65
$\text{C}_4\text{H}_{6(g)}$	110,16	278,74	79,54
$\text{H}_2\text{O}_{(г.)}$	–241,81	188,72	33,61
$\text{H}_2\text{O}_{(ж.)}$	–187,86	109,60	53,60
$\text{O}_{2(g)}$?	205,04	29,37

1. Рассчитайте тепловой эффект реакции окислительного дегидрирования бутена-1 при 500 °С.
2. Какое минимальное количество воды комнатной температуры (25 °С) необходимо для отвода избыточного тепла от реактора в расчете на 1 моль получаемого бутадиена-1,3?
3. Определите константы равновесия K_p и K_c для упомянутой реакции при 500 °С.
4. Какие побочные реакции могут протекать в реакторе в указанных условиях (перечислите 2-3 примера)?
5. Укажите две основные причины необходимости введения в систему оксидных соединений молибдена и висмута.

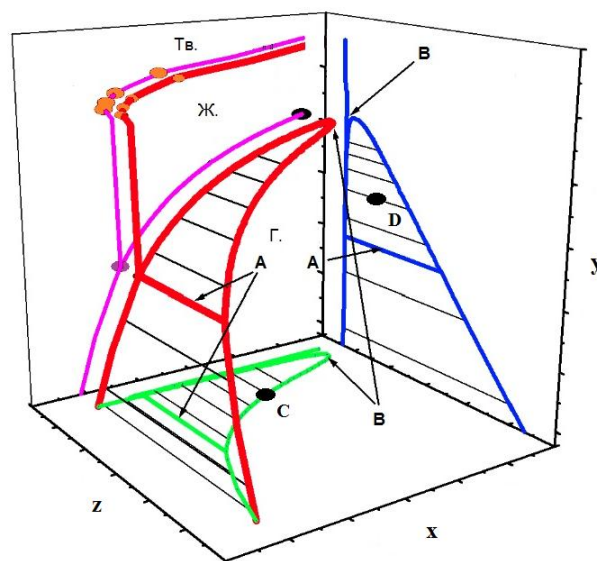
Задание 4. «Фазовые превращения важнейшего вещества X»

Вашему вниманию справа предложена трехмерная фазовая диаграмма состояний вещества X, одного из самых распространенных на Земле соединений, количество которого на ее поверхности оценивается как $1,39 \cdot 10^{18}$ т. X входит в состав многих минералов и горных пород, присутствует в почве и является обязательным компонентом живых организмов.

1. Приведите молекулярную формулу вещества X. Какова полярность этой молекулы (подтвердите свой ответ, руководствуясь теорией Гиллеспи-Найхольма)?

2. В каком агрегатном состоянии находится X при ст. у.? Соотнесите обозначенные на рисунке оси x, y и z с термодинамическими параметрами p, T и V. Поясните свой ответ.

3. Что представляют собой прямые A и B с точки зрения сосуществования фаз? Установите фазовый состав



и вариантность системы в точках **C** (плоскость x-z) и **D** (плоскость y-z).

4. Как Вы считаете, возможно ли создать такую ситуацию, когда трехфазная система, содержащая $X_{г.}$, $X_{ж.}$ и $X_{тв.}$, будет находиться в равновесии при 0 °С? Поясните свой ответ. Если Ваш ответ – «да», то приведите пример такой ситуации.

5. Оцените энтальпию фазового перехода из $X_{тв.}$ в $X_{ж.}$ при 273,16 К в диапазоне давлений до 10^8 Па. Известно, что зависимость давления (Па) от температуры (К) для указанного фазового перехода в этом диапазоне задается выражением: $p/611,7 = 1 + 1,195 \cdot 10^6 \cdot (1 - (T/273,16)^3)$.

Задание 5. «Гальванический элемент»

Гальванический элемент состоит из двух электродов:

- платиновая пластина, погруженная в 0,25 л раствора, содержащего 0,24 М $Fe(NO_3)_2$ и 0,12 М $Fe(NO_3)_3$;
- свинцовая пластина массой 7,08 г, покрытая слоем 2,34 г $PbCl_2$ в 0,18 л 0,20 М раствора $NaCl$.

1. Напишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, а также суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе. Рассчитайте ЭДС данного гальванического элемента.

2. Определите концентрации $[Fe^{3+}]$, $[Fe^{2+}]$, $[NO_3^-]$, $[Cl^-]$, $[Na^+]$, а также массу свинцовой пластины и хлорида свинца после окончания реакции.

3. Рассчитайте произведение растворимости хлорида свинца.

$$T = 298 \text{ К}; \quad E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771 \text{ В}; \quad E^\circ(PbCl_2/Pb^0, Cl^-) = -0,268 \text{ В}; \quad E^\circ(Pb^{2+}/Pb^0) = -0,126 \text{ В}.$$

